Untersuchungen

über das

Phenylhydrazon des Formylessigesters.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Tadeus von Ruczkowski

aus Gnesen.

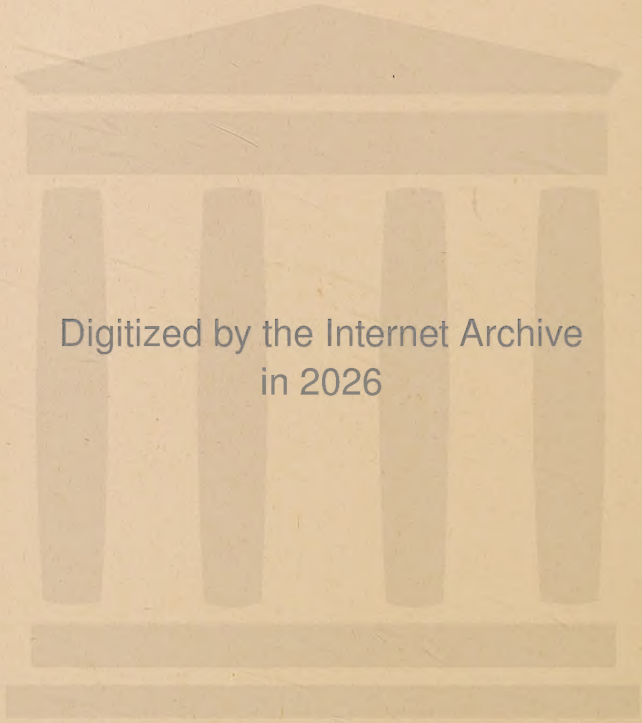
ACAD. LIBRARY KIEL

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Von der Fakultät angenommen den 3. August 1904.

Dem Andenken meines Vaters

gewidmet.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0190

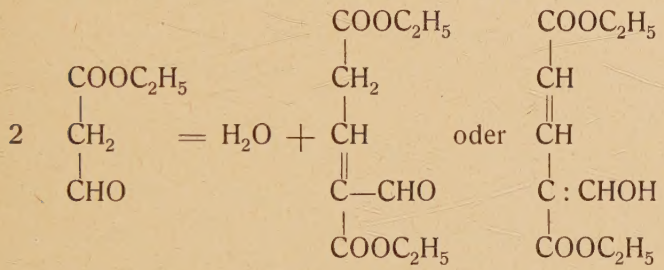
Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus*

für die Überlassung der Arbeit sowie die jederzeit freundliche Unterstützung an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

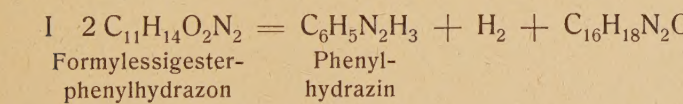
Einleitung.

Der von *W. Wislicenus* [1]) aufgefundene und von ihm in Gemeinschaft mit *Bindemann* [2]) genauer untersuchte Formyl- oder Oxymethylenessigester zeichnet sich durch seine ausserordentlich grosse Neigung zur Kondensation aus. Er gibt dabei zuerst den Formylglutaconsäureester



und schliesslich auch den Trimesinsäureester. Diese Kondensationsfähigkeit ist auch noch dem Phenylhydrazon des Formylessigesters eigen, wobei Kondensationen unter Verdrängung von Phenylhydrazin eintreten.

Es sind hierbei nun zwei verschiedene Vorgänge zu unterscheiden. Bei dem ersten kondensieren sich 2 Molekule des Phenylhydrazons nach folgender Gleichung:

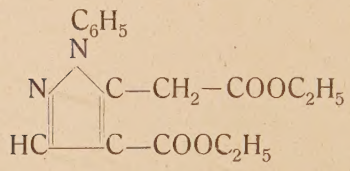


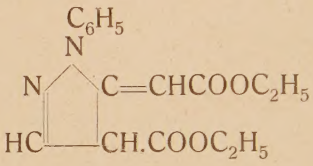
I $2\,C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5N_2H_3 + H_2 + C_{16}H_{18}N_2O_4$

Formylessigester-phenylhydrazon — Phenyl-hydrazin

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, S. 2930 [1887].
[2]) Ann. d. Chemie 316, S. 18 [1901].

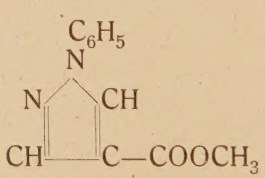
Dies tritt ein, wenn man das Phenylhydrazon mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt.[1]) Die Verbindung $C_{16}H_{18}O_4N_2$ ist aufzufassen als 1 Phenylpyrazol 4 carbonsäure (3 oder) 5 essigsäurediäthylester oder eine dazu tautomere Substanz





Die Formel ist festgestellt von *Hesse*,[2]) welcher dieselbe Substanz aus dem oben erwähnten Formylglutaconsäureester und Phenylhydrazin dargestellt und weiter constatiert hat, dass sie nach der Reduktion die Knorr'sche Pyrazolinreaktion gibt.

Der entsprechende Dimethylester geht bei längerem Erhitzen nach einer noch nicht völlig aufgeklärten Reaktion in den 1 Phenylpyrazol 4 carbonsäureester



über.

Die Ester dieser Pyrazolcarbonsäure sind mithin gleichfalls Produkte einer Kondensation aus zwei Molekulen Formylessigesterphenylhydrazon, obwohl von dem zweiten Molekul nicht mehr als eine CH-Gruppe übrig geblieben

---

[1]) Bywaters Dissertation, Würzburg 1902, S. 15.
[2]) Dies, Dissertation, Würzburg 1902, S. 41.

ist. Sie entstehen nun tatsächlich auch aus dem Formylessigesterphenylhydrazon direkt bei der Vakuumdestillation [1]) oder, wie ich beim Methylester nachgewiesen habe, auch schon beim Kochen mit Toluol (s. experimenteller Teil).

Bei diesem Kochen mit Toluol tritt nun ausserdem eine zweite, zuerst von *Stolz* [2]) beobachtete Kondensation, die in diesem Falle sogar zur Hauptreaktion wird ein. Es sind dabei 3 Molekule des Formylessigesterphenylhydrazons beteiligt.

II a $3\,C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{23}H_{22}O_4N_4 + C_6H_5N_2H_3 + 2\,C_2H_6O$

Formylessigesterphenylhydrazon.

Weil sich hierbei auch Ammoniak und Anilin bilden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Stolzsche Gleichung II a durch die folgende

II b $3\,C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{23}H_{20}O_4N_4 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + 2\,C_2H_6O$

zu ersetzen ist. Zwischen den beiden Formeln $C_{23}H_{20}O_4N_4$ und $C_{23}H_{22}O_4N_4$ besteht in den berechneten Analysenzahlen kein beträchtlicher Unterschied, sodass hier die Entscheidung schwer zu treffen ist, umsomehr als die Elementaranalyse des Stolzschen *Äthyl*esters mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, wie ich im experimentellen Teil zeigen werde und wie auch aus den Arbeiten von *Bindemann* und *Bywaters* hervorgeht.

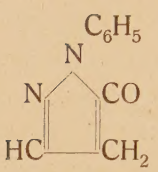
Nach der Annahme von *Stolz* [3]) entsteht die von ihm beschriebene Verbindung dadurch, dass zuerst aus dem Formylessigesterphenylhydrazon unter Abspaltung von Alkohol das bekannte 1 Phenyl 5 pyrazolon

---

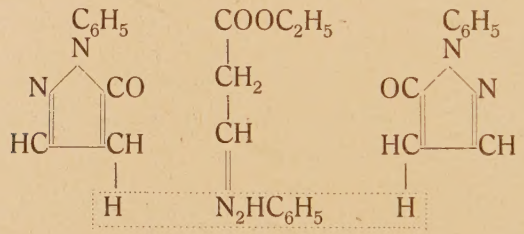
[1]) Bindemann, Dissertation 1898, S. 41.

[2]) Stolz, Ber. der d. chem. Ges. 28, S. 632 [1895].

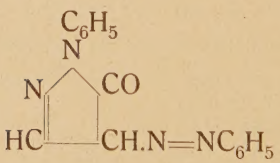
[3]) a. a. O.



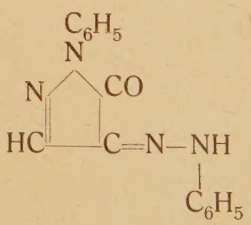
entsteht, welches sich aber auf diesem Wege niemals hat fassen lassen. Zwei von diesen Pyrazolon-Molekulen sollen sich dann mit einem dritten Formylessigesterphenylhydrazon unter Abspaltung von Phenylhydrazin in folgender Weise kondensieren:



Er begründet dies damit, dass sich der Ester zu einer einbasischen Carbonsäure verseifen lässt und dass er ferner durch Diazoniumchlorid gespalten wird, wobei 1 Phenyl-4 benzolazo 5 Pyrazolon



oder



entsteht. Dieses gleiche schön krystallisierende Produkt ist von ihm [1]) auch bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf das 1 Phenyl 5 pyrazolon erhalten worden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, S. 630 [1895].

Bywaters hat dann versucht, durch genaueres Studium des Stolz schen *Äthyl*esters die Konstitution sicherer festzustellen, wobei er eine grosse Anzahl von interessanten Ergebnissen erzielte. Doch standen der völligen Lösung des Problems die Schwierigkeiten der Analyse und die geringen Ausbeuten an Abbauprodukten des Esters im Wege.

Die etwas verschiedenen Analysen-Resultate führten *Bywaters* dazu, für den Ester eine ganz andere Formel wie *Stolz* für wahrscheinlich zu halten nämlich $C_{25}H_{26}O_5N_4$. Anknüpfend an eine Beobachtung von *Bindemann*, dass der entsprechende *Methyl*ester gute Analysenresultate gibt, habe ich die Untersuchung dieses Körpers unternommen. Auch hiebei hat sich aber gezeigt, dass die Spaltungsprodukte sich nur unvollkommen in reinem Zustande oder nur in geringer Ausbeute gewinnen lassen, sodass in dieser Richtung gleichfalls grosse experimentelle Schwierigkeiten die völlige Aufklärung der Konstitutionsfrage verhinderten. Immerhin glaube ich, dass durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit das Problem seiner endgültigen Lösung näher gerückt ist.

Theoretischer Teil.

Die Phenylhydrazone vom Formylessigsäure*äthyl-* und *methyl*ester verhalten sich beim Kochen mit Toluol ganz analog. Es scheidet sich während des Kochens ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag ab, Ammoniak entweicht, die Mutterlauge färbt sich dunkel und enthält Phenylhydrazin, Anilin und 1 Phenylpyrazol 4 carbonsäuremethylester. Der in Toluol schwer lösliche Niederschlag ist von *Bindemann*[1]) bereits analysiert worden. Wenn der Stolz sche *Äthyl*ester die ihm von diesem Chemiker zuerteilte Formel $C_{23}H_{22}O_4N_4$ besitzt und ein Monoäthylester ist, so muss der Methylester, der in der Folge der Einfachheit halber als Stolz scher *Methyl*ester bezeichet werden soll, die um CH_2 verminderte Formel $C_{22}H_{20}O_4N_4$ haben. Falls man berücksichtigt, dass bei der Toluolkochung Ammoniak und Anilin entsteht, also offenbar Wasserstoff an Phenylhydrazin angelagert wird, so könnte das von der in der Einleitung unter I angeführten Reaktion herkommen; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass der Stolz sche *Äthyl*ester die Formel $C_{23}H_{20}O_4N_4$ der *Methyl*ester $C_{22}H_{18}O_4N_4$ besitzt. Wie in der Einleitung erwähnt, weichen die theoretischen Analysenzahlen nicht stark von einander ab. Während die Analysen des Stolz-

[1]) Annalen 316 S. 41.

schen *Äthyl*ester von *Bindemann*, *Bywaters* und mir, im Gegensatz zu *Stolz*, wechselnde und nicht mit den Formeln übereinstimmende Zahlen ergeben, stimmen die Analysen des *Methyl*esters von *Bindemann* und mir mit obenstehenden homologen Formeln überein. Es konnte zunächst nachgewiesen werden, dass die ungünstigen Zahlen für den *Äthyl*ester von dem Lösungsmittel bedingt werden, aus welchem die Analysenpräparate umkrystallisiert worden sind, sodass die Annahme so gut wie sicher ist, dass der *Äthyl*ester hartnäckig Lösungsmittel einschliesst und festhält, eine Eigentümlichkeit, die dem *Methyl*ester auffallender Weise nicht zukommt. Einen ganz ähnlichen Fall hat *Gaar* beobachtet.[1]) Die Homologie zwischen den auf gleiche Weise entstehenden Äthyl und Methylestern habe ich aus diesem Grunde auf einem Umwege nachgewiesen. Der *Methyl*ester wurde verseift und die Säure, über die weiter unten noch die Rede sein wird, mit Äthylalkohol wieder verestert. Der so erhaltene *Äthyl*ester hat alle Eigenschaften des von *Stolz*, *Bindemann* und *Bywaters* beschriebenen Körpers; seine Analyse zeigte aber dieselben Abweichungen von der Theorie, wie sie *Bindemann* und und *Bywaters* fanden.

Da nun die Bywatersche Formel $C_{25}H_{26}O_5N_4$ sich von meiner ($C_{23}H_{20}O_4N_4$) um C_2H_6O unterscheidet so lag die Annahme nahe, dass der Äthylester ein Molekul Alkohol in irgend einer Weise bindet, wodurch die Analyse wieder mit der Theorie annähernd übereinstimmen würde. Aus diesem Grunde wurde eine Bestimmung der Äthoxyl- bezw. Methoxylgruppen in beiden Estern nach der Methode von *Zeisel* vorgenommen. Hierbei ergab sich, dass der Methylester die für e i n e Methoxylgruppe berechneten Zahlen

[1]) Dissertation Tübingen 1904 S. 31—32.

fast genau lieferte, beim Äthylester wurde fast 1% zuviel Äthoxyl gefunden, wenn der Ester aus Äthylalkohol, um nahezu 1% zu wenig, wenn er aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

Hieraus geht hervor, dass die Ester homolog sind, der Äthylester aber nicht völlig rein zu gewinnen ist. An der Richtigkeit der Formeln $C_{23}H_{22}O_4N_4$ und $C_{22}H_{20}O_4N_4$ bezw. $C_{23}H_{20}O_4N_4$ und $C_{22}H_{18}O_4N_4$ ist nun kein Zweifel mehr.

Ein eigentümliches Resultat zeigt schon die Verseifung des Esters. Nach *Stolz* entsteht eine Säure $C_{21}H_{18}O_4N_4$,[1]) welche von ihm als amorpher aus verdünnter Essigsäure krystallisierender Niederschlag bezeichnet, aber nicht näher beschrieben wird. *Bywaters* hat die Säure wieder dargestellt und nachgewiesen, dass sie noch basische Eigenschaften besitzt, indem sie ein leicht hydrolisierbares Chlorhydrat und ein beständiges Platinhydrochlorid gibt. Die Analysen stimmen aber nicht zur Stolz schen Formel. Auch steht der Schmelzpunkt der Säure, 152° unter Zersetzung, also niedriger als ihr Ester, (!) nicht im Einklang mit der Annahme, dass sie zu dem Ester als einfaches Verseifungsprodukt gehört.

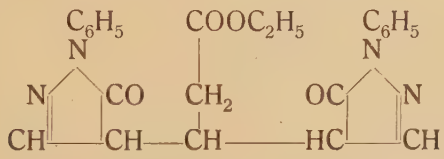
Dieselbe Säure wurde von mir aus dem Methylester durch Verseifen mit Natronlauge erhalten. Sie ist in frischem Zustande eine ziemlich unbeständige Substanz, die bei 80° unscharf schmilzt und sich beim Liegen leicht färbt, während die Lösungen beim Kochen dunkel werden. Im Exsiccator erhöht sich der Schmelzpunkt allmählich auf 152° während auch die Zusammensetzung sich etwas ändert. Nach den Analysen nähert sich diese der Formel $C_{21}H_{16}O_4N_4 + H_2O$

[1]) Durch einen Druckfehler steht in der Stolz schen Abhandlung (Ber. 28, 633) $C_{20}H_{18}O_4N_4$.

$=C_{21}H_{18}O_5N_4$. Auch das amorphe Silber- und Kupfersalz sowie das krystallinische Platinhydrochlorid stimmen besser hierzu. Es ist danach nicht wahrscheinlich, dass lediglich Krystallwasser vorliegt, sondern es scheint als ob es zur Konstitution der Säure gehöre. Bei der Veresterung wird es allerdings wieder abgespalten.

Schon diese Verhältnisse lassen sich mit der Stolz schen Konstitutionsformel nicht gut vereinigen. Noch weniger stimmen hierzu die Versuche über die Einwirkung von Diazoniumsalzen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, spaltet Diazobenzol den Ester unter Bildung von 1 Phenyl 4 Benzolazo 5 Pyrazolon. Nach der Stolz schen Formel sind im Molekul vollkommen symmetrisch und mithin gleichwertig zwei 1 Phenyl 5 Pyrazolonreste vorhanden.



Wie im experimentellen Teil ausgeführt ist, beträgt die Ausbeute an dem leicht zu isolierenden Azokörper nicht viel mehr als ein Viertel der Menge, die sich danach berechnen würde. Es geht daraus hervor, dass sicher nur ein 1 Phenyl 5 Pyrazolonring im Molekul die zur Bildung des Azokörpers nötige Angriffsstelle bietet.

Ganz das gleiche Resultat gaben die Versuche mit Paratoluol- Paranitrobenzol- und β Naphtalindiazoniumchlorid.

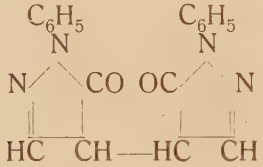
In all diesen Fällen bilden sich, neben der verhältnissmässig geringen Menge des Azokörpers, amorphe Farbstoffe, die nicht umkrystallisierbar sind und auch durch Aussalzen aus ihren Lösungen nicht rein dargestellt werden können.

In diesen Substanzen ist offenbar der seiner Konstitution nach noch nicht völlig aufgeklärte Teil des Molekuls enthalten.

Ist schon durch den Azokörper die Anwesenheit eines, aber auch nur eines, 1 Phenyl- 5 Pyrazolonkernes erwiesen, so wird dies durch die Resultate der Einwirkung von Phenylhydrazin bestätigt. Es entstehen dabei Produkte, die, wie nachgewiesen wurde, zum grossen Teil auch aus dem reinen 1 Phenyl 5 Pyrazolon erhalten werden können.

Wenn man im offenem Gefäss erhitzt, (wobei Ammoniak entweichen kann) bildet sich in beiden Fällen

4 Bis 1 Phenyl 5 Pyrazolon,



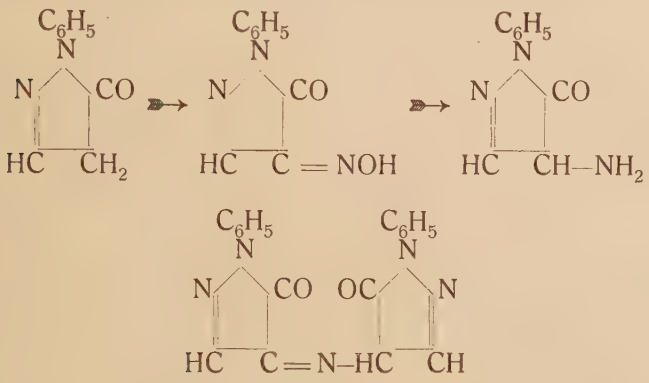
das dem Knorr schen 4 Bis 1 Phenyl 3 Methyl 5 Pyrazolon [1]) aus Acetessigester homolog ist und wie dieses durch Eisenchlorid in ein Pyrazolblau übergeführt wird.

Führt man das Erhitzen des Stolz schen Methylesters im geschlossenen Rohr aus, so bildet sich ein in schönen roten Nadeln krystallisierender Körper, der bei ungefähr 257—260° unter starker Zersetzung schmilzt. Die Analyse dieses Körpers ist bereits von *Bywaters*, der ihn aus dem Äthylester dargestellt hat, ausgeführt worden und ist wohl $C_{18}H_{16}O_2N_6$.

Derselbe Körper wurde aus dem Pyrazolon dadurch erhalten, dass zuerst durch salpetrige Säure das Isonitrosoderivat dargestellt und dieses durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in nicht isoliertes Amidopyrazolon über-

[1]) Annal. 238 S. 169 u. f.

geführt wurde, aus dessen farbloser Lösung in Essigsäure genau wie bei dem Knorr schen Methylpyrazolon durch Eisenchlorid eine rote, der Rubazonsäure homologe nur bedeutend schwerer lösliche Substanz gefällt wird.



Löst man diese Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N_5$ in ammoniakhaltigem Alkohol, so krystallisieren daraus ganz augenscheinlich dieselben prachtvoll rotgefärbten Nadeln, wie sie aus dem Stolz schen Methylester durch Phenylhydrazin erhalten werden und in denen wohl das Ammoniaksalz des Rubazonsäurehomologen vorliegt

$$C_{18}H_{13}O_2N_5 + NH_3 = C_{18}H_{16}O_2N_6.$$

Offenbar ist bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Stolz schen Ester im Rohr zuerst Bispyrazolon bezw. Pyrazolblau gebildet worden und von dem aus der Reduktion des Phenylhydrazins stammenden Ammoniak in das Rubazonsäurehomologe bezw. dessen Ammoniakverbindung verwandelt worden. Die Untersuchung dieser Substanzen wurde durch die geringe Ausbeute erschwert. Es bilden sich daneben der Hauptmenge nach unkrystallisierbare dunkelgefärbte zähflüssige Massen. Lediglich eine kleine Menge von 1 Phenyl 4 Benzolazo 5 Pyrazolon liess sich

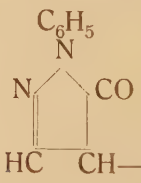
durch weitere Einwirkung von Phenylhydrazin noch daraus isolieren.

Dagegen gaben die harzigen Massen in alkoholischer Lösung mit wässeriger Salzsäure einen Niederschlag. Dieser liefert ein krystallisierendes Pikrinsäurederivat von der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_{10}N_7$. Zieht man von dieser Formel die Atomzahlen von Pikrinsäure und des Phenylhydrazinrestes ab

$C_{24}H_{19}O_{10}N_7$
$C_6H_3O_6N_3$ Pikrinsäure
$C_6H_6 \quad N_2$ Phenylhydrazinrest

so bleiben $C_{12}H_{10}O_3N_2$.

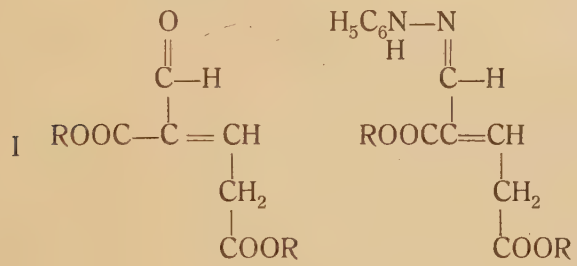
Dies würde gerade der zweite, nach Abspaltung des einen Pyrazolonkernes übrig bleibende Rest der Stolz schen Säure sein. Es scheint also in diesem Falle gelungen zu sein, jenen Rest in Form einer allerdings komplizierten Verbindung mit Phenylhydrazin und Pikrinsäure zu fassen. Dieselbe könnte nachfolgende Konstitution besitzen.

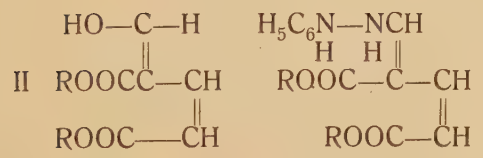


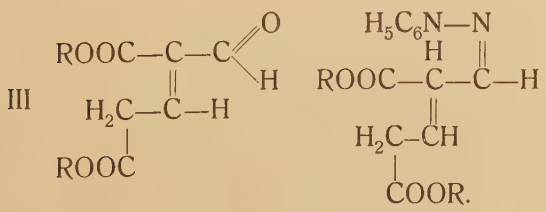
Der Acrylsäurerest in Stellung 4 würde leicht erklären, warum der zweite Pyrazolonkern nicht in gleicher Weise mit Diazobenzolchlorid reagiert. Die Bildung eines in Stellung 4 den Acrylsäurerest enthaltenden Ringes wäre vielleicht in folgender Weise zu erklären.

Von den Einwirkungsprodukten des Phenylhydrazins auf die verschiedenen Isomeren des Formylglutaconsäureesters ist nur dasjenige des von *Hesse* als α Form bezeichneten Formylglutaconsäureesters bekannt und beschrieben.

Aus dem öligen Gemisch der β Formen ist kein krystallinisches Produkt erhalten worden. Der α Formylglutaconsäureester bildet den bereits oben erwähnten 1 Phenylpyrazol 4 Karbonsäure 5 Essigsäuredialkylester. Betrachtet man nun die geometrischen Isomeren des Formylglutaconsäureesters, so findet man, dass einige derselben die zur Bildung eines Pyrazolderivates nötige Konfiguration nicht besitzen, dass sie im Gegenteil im Falle einer Ringschliessung unter Abspaltung von Alkohol ein in Stellung 4 durch den Acrylrest substituiertes Pyrazolon bilden müssen. Als Beispiel seien nachfolgende Formen hingestellt







Nimmt man eine Kondensation des Formylessigesterphenylhydrazons beim Kochen in Toluol zu Formylglutacon-

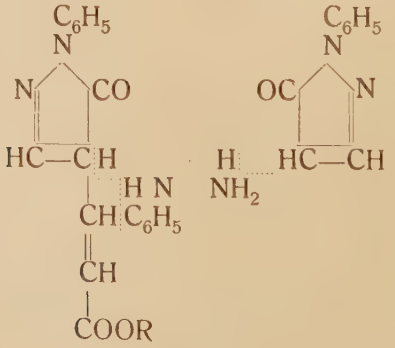
säurephenylhydrazon unter Abspaltung von Phenylhydrazin an, so müsste neben dem 1 Phenylpyrazol 4 Karbonsäure 5 Essigsäuredialkylester noch die zweite Verbindung zugleich gebildet werden. Der oben genannte Pyrazolester ist in der Toluolmutterlauge reichlich vorhanden bez. sein Spaltungsprodukt: Der 1 Phenyl 4 Karbonsäuremethylester. Beachtet man, dass beim Kochen des Phenylhydrazons Ammoniak entweicht und Anilin gebildet wird, ein Vorgang der sich beim Zusammentritt zweier Pyrazolonringe zu Bispyrazolonen durch die Einwirkung von Phenylhydrazin wiederholt, so könnte auch hier auf eine analoge Reaktion geschlossen worden und die Bildung der Stolz schen Körpers dürfte sich in folgender Weise abspielen:

Ein Teil der Formylessigesterphenylhydrazons bildet das normale 1 Phenyl 5 Pyrazolon. Der bei weitem grösste Teil kondensiert sich unter Abspaltung von Phenylhydrazin zu

a) 1 Phenylpyrazol 4 Karbonsäure 5 Essigsäuredialkylester, der nicht mehr weiter kuppelungsfähig ist

b) 1 Phenyl 4 Acrylsäurealkylester 5 Pyrazolon.

Letzteres reagiert bei Gegenwart von Phenylhydrazin mit 1 Molekul 1 Phenyl 5 Pyrazolon unter Bildung einer Bispyrazolonderivates, während das Phenylhydrazin dabei zu Ammoniak und Anilin reduziert wird



Nimmt man diese Art der Kondensation an, so ist das Vorhandensein eines Propionsäurerestes aus der Struktur des Formylglutaconsäureesters ausgeschlossen. Der Acrylsäurerest mit der doppelten Bindung erklärt auch ungezwungen das Vorkommen zweier Modifikationen des Esters, die sich durch den Schmelzpunkt unterscheiden und leicht in einander übergehen durch einfaches Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Wäre diese Theorie richtig, so müsste es gelingen aus β Halogenacrylsäureester und dem Natriumsalz des 1 Phenyl 5 Pyrazolons:

1 Phenyl 4 Acrylsäurealkylester 5 Pyrazolon herzustellen und letzteres weiter mit 1 Molekul 1 Phenyl 5 Pyrazolon mit Hilfe von Phenylhydrazin in ein Bispyrazolonderivat überzuführen.

Der Versuch ist mit

β Chloracrylsäureester, der nach der Vorschrift von *Wallach*[1]) aus Chloralid hergestellt war, gemacht worden, doch gelang es nicht das an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff sehr fest sitzende Chloratom in Reaktion zu bringen.

---

[1]) Annalen 193 S. 28.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Stolzschen Methylesters $C_{22}H_{18}N_4O_4$.

Nach den Angaben von *Bywaters*[1]) für den *Äthyl*ester und *Bindemanns*[2]) für die *Methyl*verbindung wurde aus 31 g Natriumdrat, die in 200 g absoluten Äthers suspendiert waren, durch allmählichen Zusatz einer Mischung von je 100 g Essigsäuremethylester und Ameisensäuremethylester der Natriumformylessigsäuremethylester dargestellt. Mit Hilfe der Loewenschen Filterpresse wurde die Mutterlauge abgepresst und die pulverförmige, gelblich weisse Verbindung mehrmals mit absolutem Äther nachgewaschen. Daraus wurde das Phenylhydrazon nach den Angaben von *Bywaters*[3]) derart hergestellt, dass zu der eisgekühlten Lösung einer berechneten Menge Phenylhydrazin (ein Molekul) in etwas mehr als der theoretischen Menge Chlorwasserstoffsäure die ebenfalls gekühlte, frischbereitete Lösung des Natriumformylessigesters so lange hinzugefügt wurde, bis keine Fällung mehr eintrat. Hierauf wurden 5 ccm verdünnter Salzsäure zugegeben und dann wieder die Formylessigesterlösung. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die Ausbeute betrug ungefähr 80 g.

[1]) Dissertation Würzburg 1902. S. 17.
[2]) Bindemann Dissert. und Annalen 316. S. 40.
[3]) Dissertation S. 17.

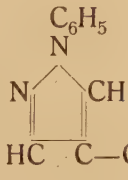
Das abgeschiedene gelbe ölige Hydrazon erstarrte zu einer Krystallmasse, die bei längerem Liegen unter Braunfärbung allmählich schmierig wurde.

80 g frischen Hydrazons wurden 2 Stunden im Rückflusskühler mit der vierfachen Menge Toluol gekocht, wobei starke Ammoniakentwickelung beobachtet wurde. Während des Kochens schied sich allmählich eine Krystallmasse ab, die nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Die Toluolmutterlauge wurde, zur Entfernung des gebildeten Anilins und Phenylhydrazins, mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, getrocknet und nachdem ein entsprechender Teil Toluol abdestilliert worden, wieder zwei Stunden gekocht. Bei nochmaligem Wiederholen dieser Operation war die Ausbeute nur noch sehr gering. Es wurden beim ersten Kochen 28 g beim zweiten 16 g und beim dritten nur noch 2 g Rohprodukt erhalten.

Diese Verbindung, die das Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen Versuche bildete, ist dem von *Stolz* entdeckten Äthylester homolog und soll desshalb als „Stolz scher Methylester“ bezeichnet werden.

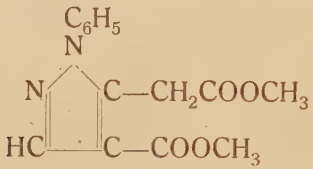
Nebenprodukt.

Beim weiteren starken Einengen der Toluolmutterlauge schied sich ein gelbliches Pulver in beträchtlicher Menge ab, das sowohl in Äther wie in Alkohol löslich war und sich als der von Bindemann durch Vakuumdestillation der Mutterlauge erhaltene 1 Phenylpyrazol 4 Karbonsäuremethylester auswies.

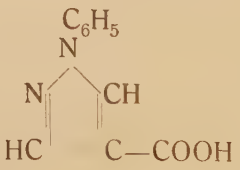


Daneben findet sich in kleiner Menge etwas Stolz scher Methylester, welcher beim Behandeln mit Äther ungelöst zurückbleibt.

Die Bildung des 1 Phenylpyrazol 4 Karbonsäuremethylester hat *Hesse*[1]) erklärt und zwar entsteht er aus dem 1 Phenylpyrazol 4 Karbonsäure 5 Essigsäuredimethylester,



dem Kondensationsprodukt des Formylglutaconsäuredimethylester mit Phenylhydrazin durch Erhitzen auf 75° wobei die Essigsäuregruppe abgespalten wird. Der Schmelzpunkt lag bei 128—129°. Mit Natrium und Alkohol reduziert gab er die Knorr sche Pyrazolinreaktion und nach dem Verseifen die 1 Phenylpyrazol 4 Carbonsäure vom Schmelzpunkt 220°,



wodurch seine Identität genügend nachgewiesen war.

Der beim Kochen der Toluollösung zuerst ausfallende Stolz sche Methylester wurde mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er stellt schliesslich ein fast rein weisses krystallinisches, ziemlich lockeres Pulver dar. Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Alkalien, konzentrierten Säuren leicht löslich, sehr schwer in siedendem

[1]) Dissertation Würzburg 1902 S. 42 u. 47.

Toluol; in Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther ist er unlöslich. Wie bei dem Äthylester übt auch hier das Lösungsmittel einen merkwürdigen Einfluss auf den Schmelzpunkt aus.

Aus Alkohol umkrystallisiert ist der Schmelzpunkt 186°, aus Eisessig und Aceton 175—176°, aus Toluol 178°. Dabei scheinen Aceton, Eisessig und Alkalien eine verändernde Wirkung auszuüben. Die Lösung in den beiden letztgenannten ist schwach gelblich, in Aceton schwach rötlich. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Es entweichen Gasbläschen und ein rotbraunes durchsichtiges Harz bleibt zurück.

Die Elementaranalyse zeigte nicht die bei dem Äthylester herrschenden Schwierigkeiten, stimmte mit der von *Bindemann* ausgeführten überein und ebenso mit der von *Stolz* für die homologe Verbindung

0,2311 g Substanz gaben 0,5540 CO_2 und 0,1006 H_2O
0,2005 „ „ „ 0,4792 „ „ 0,0876 „
0,2425 „ „ „ 32,1 ccm N bei 22° C u. 728 mm B.
0,2621 „ „ „ 33,8 „ N „ 20° Cu. 725 mm B.

für $C_{22}H_{18}N_4O_4$

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	= 65,67%	65,37	65,18
H	= 4,48%	4,88	4,89
N	= 13,93%	14,36	14,07.

Weder auf kryoskopischem Wege noch mit Hilfe der Siedepunktserhöhung konnten feste Werte für das Molekulargewicht gefunden werden.

Kryoskopisch mit Phenol

				M.-G.
1.	15,5 Phenol.	Substanz 0,1450	Δ 0,495°	= 134,5
2.	15,6 „	„ 0,2438	Δ 0,750°	= 156
3.	15,0 „	„ 0,2210	Δ 0,715°	= 157
4.	15,0 „	„ 0,3126	Δ 0,655°	= 214.

Durch Siedepunktserhöhung in Eisessig

1.	Eisessig 18,55 g	Substanz 0,0660	Δ 0,13	= M.-G. 69
2.	„ „	„ 0,1422	Δ 0,18	= „ 107
3.	„ „	„ 0,1930	Δ 0,405	= „ 64,7
4.	„ „	„ 0,2812	Δ 0,650	= „ 40,9
5.	„ „	„ 0,3320	Δ 0,780	= „ 58,2

berechnet M.-G. = 402.

Ebenso wie der Äthyl- besitzt auch der Methylester sowohl sauren wie basischen Charakter. Mit Mineralsäuren gekocht, krystallisieren die Verbindungen der betreffenden Säure aus, die aber in Wasser leicht dissozieren. Ebenso gibt Platinchlorwasserstoffsäure eine gelbe schön krystallisierende Doppelverbindung. Andererseits geben Schwermetallsalze unlösliche meist gefärbte Verbindungen.

Das Platindoppelsalz des Esters

wurde aus der alkoholischen Lösung des Esters durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Es stellte ein gelbes krystallinisches Pulver dar, das aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Seine Zusammensetzung wurde durch eine Platinbestimmung festgestellt.

0,4270 g	Substanz gaben	0,0664 Pt.	= 15,56%
0,5105 g	„ „	0,0799 Pt.	= 15,65%
0,5803 g	„ „	0,0919 Pt.	= 15,84%

für $(C_{22}H_{18}N_4O_4)_2H_2PtCl_6$ berechnet = 16,05% Pt.

Das Silbersalz des Esters.

Aus alkoholischer Lösung fällt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung ein fast rein weisses, krystallinisches Salz. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen und ergab bei der Analyse:

0,1968 g Substanz = 0,3700 CO_4 0,0708 H_2O
0,1604 g „ = 15,85 ccm N bei 15° und 734 B
0,2450 g „ = 0,0514 Ag.

für $C_{22}H_{17}N_4O_4Ag$

berechnet	gefunden
C 51,86	51,28
H 3,34	4,03
N 11,00	11,18
Ag 21,22	20,98.

Das **Kupfersalz** fällt aus der methylalkoholischen Lösung des Esters durch Kupferacetat violettblau aus und wird nach dem Trocknen graublau. Das Nickelsalz ist grünlich, das Kobaltsalz rötlich grau. Beim Auswaschen der Niederschläge mit Wasser oder Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein.

Es wurde versucht den Ester durch verschiedene Reaktionen in einfachere Bestandteile zu zerlegen, doch gelang es bei diesen Versuchen nicht, gut charakterisierte Verbindungen zu erhalten.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Ansäuern und Ausäthern der Schmelze wurden nur Spuren einer flüchtigen, öligen scharfriechenden Säure und etwas Phenol erhalten; auch bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat entstanden Spuren einer scharfriechenden Verbindung. Durch Einwirkung von Salpetersäure wurden braune, harzige

Massen erhalten. Auch Erhitzen im Einschlussrohr für sich, mit Wasser oder Jodwasserstoffsäure gaben keine besseren Resultate.

Schliesslich wurde noch versucht durch Erhitzen im Ölbade etwas über den Schmelzpunkt eine Zersetzung herbeizuführen. Hierbei wurden Tröpfchen einer gelben, stark sauer reagierenden Flüssigkeit in der Vorlage bemerkt, während ein rotes, beim längeren Erhitzen immer dunkler werdendes Harz zurückblieb, das nach dem Erkalten glasartig erhärtete.

Eine Destillation im Vakuum führte zu einer weitgehenden Zersetzung. Es entweichen sehr leicht flüchtige, gelbe nach Isonitril riechende Dämpfe. Bei 198—202° und 17 mm Vakuum destilierte eine ölige, gelb gefärbte Flüssigkeit, die teilweise krystallinisch erstarrte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 235° erhalten, die die Bülow sche Reaktion gaben. Die Knorr sche Pyrazolinreaktion konnte, auch nach Behandlung mit Natrium und Alkohol, nicht beobachtet werden. Die Ausbeute war so gering, dass von weiterer Untersuchung Abstand genommen werden musste. Im Kolben hinterblieb reichlich ein poröser kohleartiger Rückstand.

Verseifung des Esters.

Sowohl durch Kochen mit Natronlauge wie auch durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr lässt sich der Stolz sche Methylester leicht verseifen. Nach zweistündigem Kochen mit Natronlauge im Rückflusskühler ist die Verseifung vollendet. Beim Ansäuern fällt die Säure aus und zwar in der Wärme rotgelb und in harzartigen Klumpen bei Eiskühlung fast rein weiss. Durch nochmaliges

Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure wird sie rein erhalten. Beim Trocknen im Exsiccator färbt sie sich wieder schwach rotgelb. Sie schmilzt anfänglich bei 82° und verwandelt sich bereits beim Kochen unter Wasser oder Essigsäure in ein rötliches Harz. Bei längerem Kochen ist sie in Essigsäure löslich, doch ist die Lösung dunkelbraunrot gefärbt. Auch die alkoholische Lösung dunkelt beim Erhitzen sehr stark. Nach längerem Liegen im Exsiccator steigt der Schmelzpunkt allmählich bis auf 152°. Sie löst sich dann auch glatt ohne zu schmelzen in Essigsäureanhydrid, Eisessig und auch in verdünnter Essigsäure. Auf Zusatz von Wasser, aus verdünnter Essigsäure auch schon beim Erkalten scheidet sich die Säure als amorphes nicht mehr rein weisses Pulver ab. In Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform nnd Alkalien ist die Säure sehr leicht löslich. Die Lösungen sind alle weingelb gefärbt und dunkeln beim Erhitzen bis sie fast rotbraun werden. Nach dem Erkalten tritt eine Entfärbung nicht ein. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelbbrauner amorpher etwas klebriger Niederschlag.

Beim Verseifen des Methylesters mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge war nach einstündigem Kochen mit 2 Molekulen KOH noch ein geringer Überschuss an Alkali vorhanden; nach längerem Kochen wurden allmählich 3 Molekule KOH verbraucht.

Eine Abspaltung von Karbonat wurde dabei nicht beobachtet.

Die Analysenzahlen stimmen nicht gut auf die erwartete Formel besser wenn man eine Addition von H_2O annimmt.

0,1487 g Substanz gaben 0,3390 CO_2 0,0674 H_2O
0,1204 „ „ „ 15,8 ccm N bei 22,5° und 742 B

	berechnet für		gefunden
	$C_{21}H_{16}N_4O_4$	$C_{21}H_{16}N_4O_4 + H_2O$	
C	64,95	62,08	62,18
H	4,13	4,44	5,08
N	14,43	13,8	14,47

Nach sechswöchentlichem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure gaben

0,1362 g S = 0,3200 CO_2 0,0529 H_2O
64,08 C% 4,13 H%

Die Analysen der Salze scheinen die Anlagerung von einem Molekul Wasser zu bestättigen.

Das Kupfersalz der Säure

wurde aus verdünnt alkoholischer Lösung der Säure mit Kupferacetat gefällt als violetter voluminöser Niederschlag, der mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Exsiccator stellt es ein graublaues Pulver dar.

Im Schiffchen verbrannt gaben:
0,1370 g Substanz 0,0548 H_2O; 0,2868 CO_2 0,0134 CuO
0,1358 „ „ = 15,8 ccm N bei 18,6° u. 714 mm B

	für $(C_{21}H_{15}N_4O_4 + H_2O)_2Cu$ berechnet	gefunden
C	57,69	57,09
H	3,89	4,47
N	12,82	12,60
Cu	7,28	7,81.

Das Silbersalz der Säure

fällt aus einer verdünnt alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als schwach rosa gefärbter vo-

luminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen fleischfarbig wurde. Im Schiffchen verbrannt gaben

0,1540 g Substanz 0,0534 H_2O 0,2796 CO_2 0,0302 Ag
0,0492 „ „ = 5,1 ccm N bei 14,9° und 720 mm B

für $(C_{21}H_{15}N_4O_4 + H_2O)Ag$

berechnet	gefunden
C 49,12	49,52
H 3,32	3,88
N 10,92	11,48
Ag 20,05	19,60

Dass die Säure auch noch basischen Charakter besitzt, beweist ihr Verhalten gegen Salzsäure, aus deren konzentrierter Lösung sich eine krystallinische salzsaure Verbindung ausscheidet. Doch dissoziert das Salz sehr leicht und der Schmelzpunkt schwankte zwischen 140—160° je nach dem Alter des Präparates.

Beständig dagegen ist das

Platindoppelsalz der Säure.

Dasselbe wird aus der verdünnt alkoholischen mit Äther versetzten Lösung der Säure durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Es krystallisiert in dunkelgelben Nadeln oder fällt als helleres mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol ja sogar in einer Mischung von Äther und Alkohol leicht löslich ist. Es wurde eine Platinbestimmung ausgeführt und auch diese weist auf eine Addition von einem Molekul Wasser.

0,1707 g Substanz gaben 0,0266 g Pt

für $(C_{21}H_{16}N_4O_4 + H_2O)_2H_2PtCl_6$

berechnet 15,95 % Pt gefunden 15,59 %

Die Rückveresterung der Säure

lässt sich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in absolut methylalkoholischer Lösung bewirken, wenn man eine Erwärmung der Lösung durch Eiskühlung verhindert. Beim Einleiten des Chlorwasserstoffgases wird die weingelbe Lösung fast farblos. Ist die Veresterung beendet, so wird der Alkohol im Vakuum abgedunstet und der schwach rötlich gefärbte Rückstand mit eisgekühlter Natronbicarbonatlösung aufgenommen. Beim Erwärmen oder Zusatz von Wasser tritt leicht Rückverseifung ein. Die etwa unveränderte Säure wird von der Bicarbonatlösung aufgenommen, während der Ester zurückbleibt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren zeigte er den gewöhnlichen Schmelzpunkt. Aus Methylalkohol 186° aus Eisessig 176°.

Um den Zusammenhang des Methyl- und Äthylesters festzustellen, wurde ein Teil der aus dem *Methyl*ester gewonnenen Säure mit Äthylalkohol verestert. Auch dies so erhaltene Produkt zeigte sich im Schmelzpunkt mit dem Stolz schen und Bywaters schen identisch. Es wurden mehrere Analysen ausgeführt, die mit den Stolz schen nicht übereinstimmten, dagegen sehr gut mit den von *Bywaters* aus 14 Verbrennungen und 8 Stickstoffbestimmungen aufgestellten Mittelwerten.

I. Aus Äthylalkohol krystallisiert und bei 100° getrocknet:

0,1260 g Substanz = 0,0650 H_2O 0,3002 CO_2
0,1350 „ „ = 15,4 ccm N bei 15,0° u. 734 mm B
= 64,98 % C 5,77 % H 12,9 % N.

II. Aus Eisessig, bei 100° getrocknet
0,1506 g Substanz = 0,0744 H_2O 0,3588 CO_2
= 64,98 % C 5,53 % H.

III. Aus Methylalkohol, bei 100° getrocknet
0,1936 g Substanz = 0,0952 H_2O 0,4628 CO_2
65,20 % C 5,50 % H.

IV. Aus Äthylalkohol nach sechswöchentlichem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure
0,2024 g = 0,4827 CO_2 0,1033 H_2O
65,06 % C 5,71 % H

berechnet für		*Bywaters* Durchschnittszahlen für
$C_{23}H_{20}N_4U_4$		$C_{25}H_{26}N_4O_5$
C 66,34		64,95
H 4,81		5,64
N 13,46		12,42

gefunden:

	I	II	III	IV
C	64,98	65,98	65,20	65,06 %
H	5,77	5,53	5,50	5,71 %
N	12,90			

Um zu entscheiden, ob die Analysenergebnisse durch eingeschlossenes Lösungsmittel beeinflusst würden oder *Bywaters* Ansicht von dem Vorhandensein zweier Estergruppen im Molekul zu Recht besteht wurden die Alkylestergruppen nach der Zeiselschen Methode mit Jodwasserstoffsäure in Jodalkyl umgesetzt und in letzterem mit Silbernitrat das Jod als AgJ bestimmt.

Aus 0,3664 g *Methyl*ester wurden
0,2164 g AgJ erhalten.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_4 : CH_3$
402 : 15
= 3,71 %
gefunden 3,77 %

Auf eine Methylgruppe berechnet 15,00
gefunden 15,15

Andere Resultate gab der *Äthyl*ester. Aus Alkohol umkrystallisiert gaben 0,2126 g Substanz 0,1350 g AgJ.

$$C_{23}H_{20}N_4O_4 : C_2H_5 = 416 : 29.$$

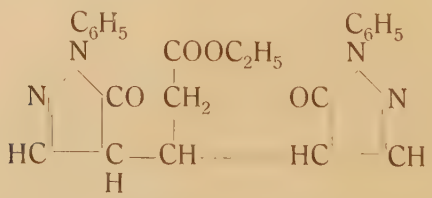
Auf 1 Molekul berechnet 29 gefunden 32,6 in Prozenten berechnet 6,97 % gefunden 7,84 also erheblich mehr als die theoretische Menge. Dass aber dies Resultat nur durch eingeschlossenes Lösungsmittel verursacht wird, wurde durch einen zweiten Versuch bewiesen. Hierzu wurde aus Eisessig umkrystallisiertes Material verwendet und aus 0,5746 g Substanz 0,2898 AgJ erhalten; auf 1 Molekul 25,93 oder in Prozenten 6,23 %, diesmal also weniger als die Theorie verlangt

berechnet für	gefunden aus	
1 Äthylgruppe	Alkohol	Eisessig
6,97 %	7,84 %	6,23 %.

Bei Prüfung der Bywaters'schen Analysen findet man auch, dass der gefundene Kohlenstoffgehalt mit dem des Lösungsmittel in Beziehung steht. Aus Toluol krystallisierter Äthylester gibt die höchsten aus Alkohol und Essigäther mittlere, aus Eisessig niedrigste Zahlen für C.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid.

Stolz hat dem Äthylester die Formel



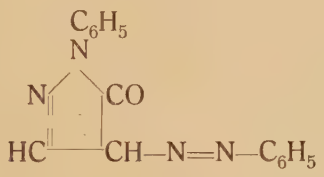
gegeben auf Grund einer Azoverbindung, die er aus seinem Ester durch Kuppelung mit Diazobenzolchlorid in alkalischer

Lösung erhielt und die mit einer aus 1 Phenyl 5 Pyrazolon erhaltenen Azoverbindung identisch war.

Bywaters hat dieselbe Verbindung erhalten, doch schliesst er aus der verhältnissmässig geringen Ausbeute auf die Anwesenheit nur einer 5 Pyrazolongruppe.

Auch der Methylester gibt dasselbe Produkt. Es wurden 2 g Methylester in 10% NaOH gelöst und mit der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung versetzt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt ein roter bald braun werdender Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen 2,5 g betrug. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol wurden orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 147° erhalten.

Die Analyse zeigte ihre Identität mit dem obenerwähnten 1 Phenyl 4 Benzolazo 5 Pyrazolon.



0,1990 g Substanz = 0,4922 CO_2 0,0862 H_2O
0,2358 „ „ = 45,8 ccm N bei 16,8° u. 728 mm B
0,1493 „ „ = 29,95 ccm N bei 22,1° u. 737 mm B

für $C_{15}H_{12}N_4O$

berechnet	gefunden
C 68,18	67,50%
H 4,54	4,84%
N 21,22	21,04 21,50%

Die Ausbeute an Reinprodukt betrug auch hier nur 0,7 g. Teoretisch müsste dieselbe bei Anwesenheit zweier gleichwertiger Pyrazolongruppen 2,6 g betragen bei nur

einer Gruppe 1,3 g. Auch die reichliche Bildung eines zweiten Reaktionsproduktes, das in Alkohol sehr leicht löslich ist und den Hauptbestandteil des Rohproduktes bildet, weist auf eine andere Zusammensetzung hin. Durch längeres extrahieren des Rohproduktes mit Petroläther im Soxlethschen Apparat konnte der orangefarbige Azokörper gelöst werden, während das zweite Spaltungsprodukt als braunrotes Pulver zurückbleibt. Es ist in Alkohol und in Natronlauge leicht löslich, doch konnte es aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Es wurde aus seiner Lösung in ganz verdünnter Natronlauge mit Kochsalz ausgesalzen. Schmelzpunkt unscharf bei 148.

Bei der Analyse gaben

0,1367 g Substanz = 0,3306 CO_2; 0,0806 H_2O
0,1330 „ „ = 0,3218 CO_2; 0,0734 H_2O
0,1234 „ „ = 14,1 ccm N bei 19° u. 737 mm B
0,1429 „ „ = 16,6 ccm N bei 22,5° u. 737 mm B

	gefunden		berechnet für $(C_6H_7NO)X$
	I	II	
C	65,95	65,99	66,65
H	6,59	6,29	6,42
N	12,74	12,73	12,84.

Die Zusammensetzung dieses Körpers lässt sich danach nicht in Verbindung bringen mit der der Ausgangsmaterialien und da auch wegen seiner physikalischen Beschaffenheit die Einheitlichkeit der Substanz nicht sicher war, so wurden Versuche angestellt durch Kuppelung mit substituierten Diazobenzolen beziehungsweise mit einer Napthylazoverbindung besser krystallisierende Substanzen zu erhalten. Doch waren die dem Benzolazopyrazolon entsprechenden immer gleich leicht kristallisierbar und ihre Analysen stimmen gut mit der Theorie überein während das zweite Produkt stets gleich löslich und amorph blieb.

1 Phenyl 4 Paratoluolazo 5 Pyrazolon

wurde durch Kuppelung des Esters mit Diazo p Toluolchlorid in alkalischer Lösung erhalten. Es bildet orangefarbige glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

Die Analyse ergab

0,2052 g = 0,5160 CO_2 0,0978 H_2O
0,1133 g = 20,9 ccm N bei 20,5° und 729 mm B

für $C_{16}H_{14}N_4O$

berechnet	gefunden
C 69,1	68,6
H 5,0	5,3
N 20,1	20,2

Ebenso wurde

1 Phenyl 4 Paranitroazo 5 Pyrazolon

hergestellt. Es krystallisiert aus Eisessig in warzenförmigen Krystalldrusen aus Methylalkohol in feinsten haarförmigen Nädelchen von braungelber Farbe und scheint leicht Feuchtigkeit anzuziehen. Schmelzpunkt unscharf 240°; bereits bei 220° tritt sehr starke Dunkelfärbung auf.

0,1415 g Substanz = 0,3154 CO_2 0,0602 H_2O
0,0544 g „ = 0,1126 CO_2 0,0223 H_2O
0,0468 g „ = 9,1 ccm N bei 19° und 720,5 mm B

berechnet für

$C_{15}H_{11}N_5O_3$	(gefunden		$(C_{15}H_{11}N_5O_3)_2H_2O$
C 58,2	56,12	56,4	56,6
H 3,6	4,45	4,58	3,78
N 22,6	21,55		22,0

1 Phenyl 4 β Naphthylazo 5 Pyrazolon

wurde auf demselben Wege aus β Naphtyldiazochlorid erhalten. Es bildet glänzende, goldbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

0,1236 g = 0,3296 CO_2 0,0541 H_2O
0,1593 g = 24,8 ccm N bei 13° und 737 B

für $C_{19}H_{14}N_4O$

berechnet	gefunden
C 72,61%	72,73%
H 4,46	4,89%
N 17,84	17,84%

Versuche aus den Mutterlaugen ein zweites Produkt krystallinisch zu isolieren misslangen bei all diesen Kuppelungen, doch deutete die Farbe der nach der bei Benzolazoprodukt beschriebenen Art erhaltenen Produkte auf verschiedene Zusammensetzung. Die Analysenergebnisse waren aber so verschieden, dass etwaige Rückschlüsse aus denselben nicht gezogen werden konnten.

Einwirkung von Ammoniak auf den Stolz schen Methylester.

5 g des Methylesters wurden mit 10,0 g konzentriertem, wässerigem Ammoniak im Einschlussrohr 4—5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine rotbraune, krystallinische Masse, die in heissem, wässerigen Ammoniak löslich war. Beim Erkalten schieden sich ziegelrote feine Krystallnadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 179° unter Zersetzung schmelzen. Bei ungefähr 140° geht die rote Farbe in gelbrot über. Der Körper ist in ammoniakhaltigem Wasser, Alkohol und Äther löslich. Von Benzol und Chloroform wird nur sehr

wenig aufgenommen. Die Ausbeute betrug 10% des Ausgangsmaterials.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1140 g = 0,2708 CO_2 0,0522 H_2O

0,0940 g = 17,8 ccm N bei 21,6° und 737,5 mm B

für $C_{18}H_{17}N_5O_2$

berechnet	gefunden
C 64,5	64,78
H 5,07	5,12
N 20,9	21,45

Der Körper scheint nicht beständig zu sein. Seine ziegelrote Farbe geht bei längerem Liegen im Exsiccator in rotgelb über. In Eisessig und konzentrierter Essigsäure ist er mit gelber Farbe löslich. Beim Erkalten krystallisieren daraus feine gelbe Nadeln der bereits von *Bywaters* beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 173—174. Durch Erhitzen mit Ammoniak lässt sich dieselbe nicht in den roten Körper zurückverwandeln.

Bei der Analyse gaben:

0,1250 g = 0,3145 CO_3 0,0513 H_2O

0,1016 g = 15,8 ccm N bei 22,4° und 735 mm B

	I.	II.
	für $C_{19}H_{14}N_4O_2$	für $C_{18}H_{14}N_4O_2$
gefunden	berechnet	
	I.	II.
C 68,62	69,09	67,92
H 4,59	4,24	4,4
N 17,25	16,97	17,6

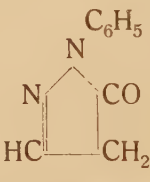
Es scheint als ob das erste rote Einwirkungsprodukt ein Ammonsalz sei, dem durch Essigsäure Ammoniak unter Aufhellung der Farbe entzogen wird.

Einwirkungen von Phenylhydrazin auf den Stolz schen Methylester.

Die dabei erhaltenen Produkte sind je nach der Versuchsanordnung verschieden.

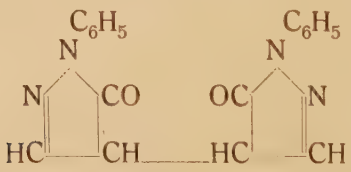
I. Beim **Erhitzen des Methylesters mit Phenylhydrazin in offenem Gefäss** scheiden sich bald unter starker Ammoniakentwicklung weisse derbe Krystalle ab. Durch Auskochen mit wenig Alkohol werden sie von der Mutterlauge befreit und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Es ist gelungen den Körper auf anderem Wege zu erhalten und so seine Konstitution zu bestimmen.

Nach den Angaben von *Claisen*[1]) wurde aus Äthoxymethylemalonsäureester und Phenylhydrazin das 1 Phenyl 5 Pyrazolon



hergesellt. Dieses gibt mit Phenylhydrazin erhitzt ein dem von *Knorr*[2]) aus 1 Phenyl 3 Methyl 5 Pyrazolon erhaltenen 4 Bis 1 Phenyl 3 Methyl 5 Pyrazolon homologes

4 Bis 1 Phenyl 5 Pyrazolon



Dieses erwies sich mit dem aus dem Stolz schen Methylester beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im offenen

[1]) Ber. 28 Seite 36.

[2]) Annal. 238 Seite 169 u. f.

Gefäss erhaltenen Körper identisch. Bei der Analyse ergab das aus dem Stolz schen Ester erhaltenen Bispyrazolon (I):

0,1122 g = 0,2813 CO_2 0,0487 H_2O
0,0922 g = 15,1 ccm N bei 27,8° und 736 B

das aus 1 Phenyl 5 Pyrazolon erhaltene Bispyrazolon (II):

0,1154 g = 0,2858 CO_2 0,0504 H_2O
0,1290 g = 20,8 ccm bei 26° C und 736 mm B.

für $C_{18}H_{14}N_4O_2$

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	67,92	68,38	67,55
H	4,40	4,86	4,88
N	17,60	17,92	17,84

Auch beim Schmelzen verhalten sich die beiden Produkte gleich. Bei ungefähr 200° tritt allmählich eine Bräunung bis Schwärzung ein. Bei ungefähr 220° ist die Zersetzung vollständig. Der Rückstand bildet einen schwarzen Teer, ohne dass ein Schmelzen beobachtet werden könnte.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in derben, weissen Krystallen, aus Eisessig in längeren flachen Säulen, die im Exsiccator etwas zerfallen. Beide Krystallarten nehmen bei längerem Liegen eine schmutzig weisse Färbung an. Mit Eisenchlorid gibt der Körper einen blauen in Chloroform löslichen Niederschlag von Pyrazolblau. Letzteres bildet sich auch in kleiner Menge direkt bei der Behandlung des Stolz schen Esters mit Phenylhydrazin. Beim Umkrystallisieren des Bispyrazolons aus Alkohol bleibt es ungelöst zurück, während es, beim Lösen des Rohproduktes in Eisessig, von letzterem mit blauer Farbe gelöst wird.

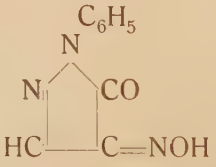
II. Beim

Erhitzen des Stolz schen Methylester mit Phenylhydrazin im Einschlussrohr

auf 120° 4 Stunden lang entsteht eine in prachtvollen, roten Nadeln krystallisierende Verbindung, die durch Behandeln mit wenig Alkohol aus dem zähen ölig-harzigen Rückstand abgesaugt werden konnte. Die Ausbeute ist nur gering.

Behandelt man den Rest des Reaktionsproduktes nach Verjagen des Alkohols mit weiteren Mengen Phenylhydrazin auf dem Wasserbade so erhält man noch eine ziemlich geringe Menge einer in orangefarbigen Nadeln krystallisierenden Verbindung.

Die Vermutung lag nahe, dass auch diese beiden Einwirkungsprodukte des Phenylhydrazins auf den Stolz schen Körper Abkömmlinge des einfachen 1 Phenyl 5 Pyrazolons sein würden. Es wurde daher nach den Angaben von *Knorr*[1]) für 1 Phenyl 3 Methyl 5 Pyrazolon das 1 Phenyl 4 isonitrosopyrazolon



dargestellt. Zu dem Zwecke wurden 1,6 g 1 Phenyl 5 Pyrazolon in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 0,69 g Natriumnitrit in Wasser versetzt. Es scheidet sich sofort ein dicker, gelber Niederschlag aus, der, zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 149° unter Gasentwickluug schmilzt. Der Körper krystallisiert in schönen gelben Nadeln.

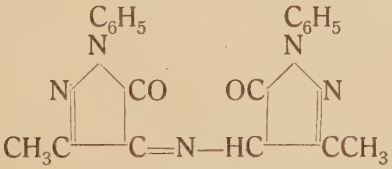
0,1936 g gaben 0,4040 CO_2 und 0,0710 H_2O

0,1735 „ „ 35,2 ccm N bei 25,8° und 739 B

[1]) Annal. 238 S. 85 u. f.

für $C_9H_7N_3O_2$	
berechnet	gefunden
C 57,14	56,96 %
H 3,70	4,10 %
N 22,22	22,43 %.

Behandelt man die tiefgelbe essigsaure Lösung des 1 Phenyl 4 Isonitroso 5 Pyrazolons mit Zinkstaub, so wird sie unter Bildung von 1 Phenyl 4 Amido 5 Pyrazolon entfärbt. Fügt man zu dieser farblosen Lösung nach den Angaben von *Knorr* für die homologe Verbindung Eisenchloridlösung hinzu, so wird ein Teil der Amidverbindung zu Ketopyrazolon oxydiert, das mit einem weiteren Teil des Amids unter Wasserabspaltung Rubazonsäure bildet.



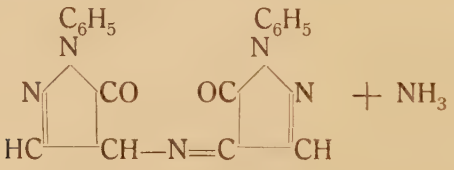
Auch beim 1 Phenyl 5 Pyrazolon verläuft der Vorgang gleich, doch ist das ausgeschiedene Produkt äusserst schwer löslich. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in mikroskopisch kleinen Oktaëdern, die aber Lösungsmittel zurückhalten, sodass die Analysenzahlen bedeutend von der Theorie abweichen. Es wurde von einer weiteren Reinigung abgesehen vielmehr nur durch Lösen in ammoniakalischem Alkohol das Ammoniakderivat der Rubazonsäure ähnlichen Verbindung hergestellt, das mit dem roten aus dem Methylester durch Phenylhydrazin im Einschlussrohr erhaltenen Produkt identisch zu sein scheint. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 257—260. Es scheint eine Zersetzung beim Erhitzen eingetreten, da auch die Rubazonsäure ähnliche Substanz denselben Schmelzpunkt besitzt.

Bei ca. 150—180° konnte ein allmähliches Dunklerwerden beobachtet werden, während andererseits die dunkelrote Lösung der Rubazonsäure ähnlichen Verbindung beziehungsweise die rotschwarzen Krystalle derselben mit Ammoniak hellrot bis karminrot werden.

Sowohl aus dem Stolz schen Methylester beim Erhitzen mit Phenylhydrazin als auch aus dem Amidopyrazolon bei der Oxydation bilden sich mithin anscheinend identische Produkte, die der Knorr schen Rubazonsäure ähnlich sind. Auch *Bywaters* hat aus dem Stolz schen Äthylester dieselbe Substanz erhalten und gibt ihr nach einer Analyse die Formel

$$C_{15}H_{13}O_2C_5$$

Die Bildung des Körpers aus der Rubazonsäure ähnlichen Verbindung deutet auf die Formel



$$C_{18}H_{13}O_2N_5 + NH_3 = C_{18}H_{16}O_2N_6$$

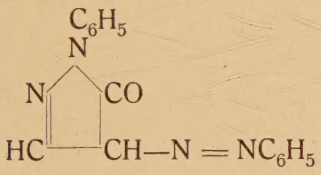
für welche Formel die Bywaters sche Analyse aber nicht sehr gut stimmt. Eine Stickstoffbestimmung, die ich mit dem aus 1 Phenyl 5 Pyrazolon erhaltenen Produkt ausführte gab ein mit *Bywaters* Analyse übereinstimmendes Resultat.

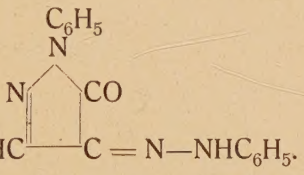
0,0530 g = 11,4 ccm N bei 28° und 736 mm

berechnet für $C_{18}H_{16}N_6O_2$ 24,14 % N
gefunden 23,6 % N.

Ein dem zweiten, gelben, oben angeführten Phenylhydrazinprodukt, das durch Erhitzen des von den roten Krystallen befreiten Rückstandes mit Phenylhydrazin in

schönen Krystallen erhalten wird, gleiches Produkt wird erhalten, wenn man die Lösung der Rubazonsäure ähnlichen Verbindung in Eisessig mit Phenylhydrazin kocht. Es scheiden sich auf Zusatz von Wasser schöne orangefarbige Nadeln die in konzentrierter Essigsäure und Alkohol löslich sind. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert zeigte der Körper dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt wie der aus dem Stolzschen Methylester erhaltene. Beide Körper schmelzen bei 147° und sind also mit dem durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den Stolz schen Methylester erhaltenen Produkt identisch.





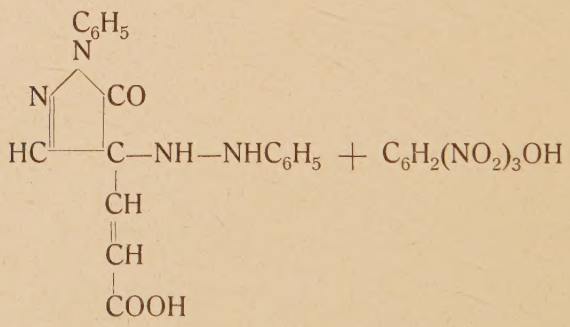
Aus dem Rückstand der bei dem Einwirken des Phenylhydrazins im Einschlussrohr auf den Stolz schen Methylester entstehenden a) Rubazonsäureähnlichen Ammoniakverbindung b) 1 Phenyl 4 Phenylhydrazin 5 Pyrazolon, wurde durch Salzsäure ein brauner Körper gefällt, der aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte. Nach Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit gesättigter Pikrinsäurelösung schieden sich allmählich gelb gefärbte kurze Nadeln aus, die bei ungefähr 180° sich völlig zersetzen und das Schmelzröhrchen völlig schwärzen. Auch *Bywaters* hat denselben Körper erhalten. Die von ihm angegebene Stickstoffbestimmung stimmt mit der meinigen gut überein

0,1732 g = 0,3210 CO_2 0,0568 H_2O
0,1812 „ = 27,8 ccm N bei 18° und 740,5 mm

für $C_{24}H_{19}N_7O_{10}$

berechnet	gefunden
C 50,98	50,55
H 3,37	3,67
N 17,35	17,26

Es wurde versucht durch eine berechnete Menge Kalilauge die Pikrinsäure abzuspalten jedoch war der dabei erhaltene braune Körper aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten. War es auch nicht gelungen die Konstitution dieses Körpers mit Sicherheit festzustellen so lässt sich doch aus dem Analysenresultat unter Berücksichtigung des im theoretischen Teil vorgebrachten folgende Zusammensetzung annehmen



Semicarbazon des Formylessigsäuremethylesters.

Um zu untersuchen, ob das Semicarbazon des Formylessigesters sich ähnlich wie das Phenylhydrazon verhalten würde, wurde es durch Versetzen einer wässerigen gekühlten Lösung von 11,15 g Semicarbazidchlorhydrat mit Natriumhormylessigesterlösung dargestellt und aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Es bildete weisse Krystalle, die in Alkohol Eisessig und Aceton leicht löslich in Toluol auch beim

Erhitzen nur schwer in Benzol und Äther unlöslich sind. Schmelzpunkt 162 unter Gelbfärbung.

0,2431 g = 58,4 ccm N bei 16,6° und 716 mm

0,2421 g = 0,3364 CO_2 0,1262 H_2O

für $C_5H_9N_3O_8$	
gefunden	berechnet
37,89	37,74
5,83	5,66
26,27	26,41.

Beim Kochen mit Toluol blieb das Semicarbazon unverändert dagegen tritt bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Kondensation ein. Da der gebildete Körper sich nur schwer von dem Essigsäureanhydrid trennen lässt, wurde die Kondensation durch Erhitzen im Einschlussrohr auf 170° während zweier Stunden durchgeführt. Das Produkt wurde mit Alkohol gekocht. Im Rückstand bleibt ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 245—246°. Durch Schmelzpunkt und Bildung von Azodicarbonamid mit Kaliumbichromat[1]) wurde es als Hydrazodicarbonamid erkannt

$$NH_2CONH—NHCONH_2.$$

Aus dem alkoholischen Filtrat lässt sich nur ein amorpher Körper isolieren. Derselbe ist in Aceton Eisessig und Alkohol leicht löslich dagegen in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther unlöslich. Aus der Analyse der Silberverbindung liess sich kein Schluss auf die Zusammensetzung ziehen, doch ist auch hier offenbar unter Zusammentritt mehrere Molekule ein kompliziertes Kondensationsprodukt entstanden.

---

[1]) Thiele Ann. 271 S. 127.